

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-17077

(P2003-17077A)

(43)公開日 平成15年1月17日(2003.1.17)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード^{*}(参考)

H 0 1 M 6/06

H 0 1 M 6/06

C 5 H 0 2 4

4/06

4/06

D 5 H 0 5 0

4/42

4/42

U

4/52

4/52

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-199756(P2001-199756)

(22)出願日 平成13年6月29日(2001.6.29)

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 豊田 夏樹

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝

電池株式会社

(74)代理人 100088487

弁理士 松山 允之 (外1名)

Fターム(参考) 5H024 AA02 AA14 CC02 CC14 DD14

FF07 GG01 HH01 HH13

5H050 AA02 AA18 BA04 CA08 CB13

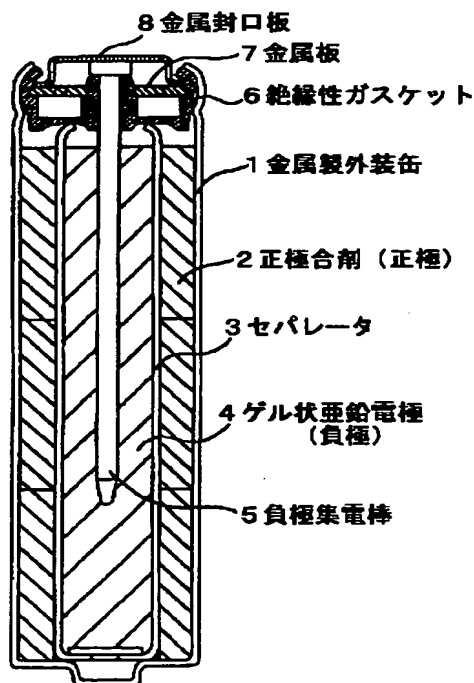
DA03 EA08 EA23 HA01 HA05

(54)【発明の名称】 密閉型アルカリ亜鉛一次電池

(57)【要約】

【課題】 本発明は、上記従来のアルカリ乾電池において、ガス発生を抑制し、パルス放電性を改善することのできる電池を実現することを目的としている。

【解決手段】 本発明は、水酸化ニッケル系化合物を正極とし、無汞化亜鉛合金粉末、ゲル化剤、およびアルカリ電解液を含むゲル状亜鉛負極を有するアルカリ亜鉛電池において、無汞化亜鉛粉末として、最大粒径が710 μ m以下であり、平均粒径d50が90~210 μ mの範囲であり、かつ、粒径75 μ m以下の粉末の比率が0~40質量%である粉末を用いるものである。さらに、無汞化亜鉛粉としては、粒径範囲が425 μ m以下であり、平均粒径d50が90~150 μ mの範囲であり、かつ、75 μ m以下の粒子の比率が20~40質量%であることが好ましい。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】水酸化ニッケル系化合物粒子を正極活物質とし、該水酸化ニッケル系化合物粒子がオキシ水酸化コバルト、三酸化ニコバルト、一酸化コバルト、水酸化コバルト、金属ニッケル、金属コバルトより選ばれる少なくとも一つの物質により被覆されている正極と、無汞化亜鉛合金粉末、ゲル化剤、およびアルカリ電解液を含むゲル状亜鉛負極を有する密閉型アルカリ亜鉛一次電池において、

最大粒径が $710\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒径 $d50$ が $90\sim 210\mu\text{m}$ の範囲であり、かつ、粒径 $75\mu\text{m}$ 以下の粉末の比率が $0\sim 40$ 質量%である無汞化亜鉛合金粉末を負極活物質として用いたことを特徴とする密閉型アルカリ亜鉛一次電池。

【請求項2】上記密閉型アルカリ亜鉛一次電池において、上記無汞化亜鉛粉末が、最大粒径が $425\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒径 $d50$ が $90\sim 150\mu\text{m}$ であり、かつ粒径 $75\mu\text{m}$ 以下の粉末の比率が $20\sim 40$ 質量%であることを特徴とする請求項1に記載の密閉型アルカリ亜鉛一次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、密閉型アルカリ亜鉛一次電池に関し、詳しくは無汞化亜鉛合金粉末を用いたゲル状亜鉛負極を備えた亜鉛アルカリ一次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、密閉型アルカリ亜鉛一次電池の負極活物質としては、亜鉛の腐食によるガス発生を抑制および電気特性の向上を目的として、水銀で亜鉛をアマルガム化した汞化亜鉛合金粉末が用いられていたが、使用済み電池による環境汚染が問題視されるようになってきたことから低公害化が社会的な要望となり、亜鉛合金粉末を無汞化（無水銀）にするための亜鉛合金組成や防食剤（インヒビター）等の研究が進められ、すでに実用化されている。

【0003】このような無汞化亜鉛合金としては、鉛、ビスマス、インジウム、アルミニウム、カルシウムなどを含有する亜鉛合金が知られているが、近年鉛に対しても環境を汚染するおそれが大きいことから、鉛を排除する合金組成が検討され、インジウム、ビスマス、アルミニウムを含有する亜鉛合金が開発され使用されている。これらの亜鉛合金においては、負極からの水素ガス発生を各種改善によって抑制してきており、通常の使用においてはほとんど水素ガス発生は問題とならない段階に来ている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の密閉型アルカリ亜鉛一次電池において、通常の使用において問題のないレベルまでガス発生を抑制し、パルス放

電特性が改善された電池を実現することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、水酸化ニッケル系化合物粒子を正極活物質とし、該水酸化ニッケル系化合物粒子がオキシ水酸化コバルト、三酸化ニコバルト、一酸化コバルト、水酸化コバルト、金属ニッケル、金属コバルトより選ばれる少なくとも一つの物質により被覆されている正極と、無汞化亜鉛合金粉末、ゲル化剤、およびアルカリ電解液を含むゲル状亜鉛負極を有する密閉型アルカリ亜鉛一次電池において、最大粒径が $710\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒径 $d50$ が $90\sim 210\mu\text{m}$ の範囲であり、かつ、粒径 $75\mu\text{m}$ 以下の粉末の比率が $0\sim 40$ 質量%である無汞化亜鉛合金粉末を負極活物質として用いたことを特徴とする密閉型アルカリ亜鉛一次電池である。

【0006】より好ましくは、粒径範囲が $425\mu\text{m}$ 以下であり、その平均粒径 $d50$ が $90\sim 150\mu\text{m}$ の範囲であり、かつ、粒径が $75\mu\text{m}$ 以下の粉末の比率が $20\sim 40$ 質量%である無汞化亜鉛合金粉末を負極活物質として用いたことを特徴とする密閉型アルカリ亜鉛一次電池である。

【0007】本発明は上記構成を採用することにより、負極からのガス発生が無く、安全な電池を実現することができるものである。特に、水酸化ニッケル系正極活物質を用いたアルカリ亜鉛一次電池においても、実用的に十分な程度に負極からのガス発生を抑制した電池を実現できる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の電池の詳細な実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、本発明をいわゆるインサイドアウト構造（電池缶体が正極側、電池蓋側が負極側となっている構造）と呼ばれているJIS規格のLR6形（単3形）の密閉型電池に応用した例である。

【0009】図において1は、正極端子を兼ねる有底円筒形の金属缶であり、この金属缶1の内部に中空円筒状の正極活物質を含有する正極合剤2が收容されている。この正極合剤2の中空内部には不織布などからなる有底円筒状のセパレータ3を介して、ゲル状亜鉛負極材料4が充填されている。そして、この負極材料4には金属棒からなる負極集電棒5が挿着され、この負極集電棒5の一端は負極材料4の表面から突出してリング状金属板7及び陰極端子を兼ねる金属封口板8に電気的に接続されている。そして、正極となる金属缶1内面と、負極集電棒5の突出部外周面には、二重環状のプラスチック樹脂からなる絶縁ガスカート6が配設され、これらは絶縁されている。また、金属缶1の開口部はかしめられて液密に封止されている。

【0010】以下に、本発明の負極材料、および正極材

料、電解液について詳細に説明する。

【0011】（負極材料）本発明で用いられる負極材料は、負極活物質である無汞化亜鉛合金粉末を主成分とし、これにゲル化剤およびアルカリ電解液などを添加することによりゲル化したものである。

【0012】本発明において用いる無汞化亜鉛合金は、現在通常用いられている水銀及び鉛を含まない亜鉛合金を用いることができ、例えば、インジウム0.06質量%、ビスマス0.014質量%、アルミニウム0.0035質量%を含む亜鉛合金が、水素ガス発生抑制効果があり望ましいが、本発明においては負極活物質はこれらの亜鉛合金に限定されるものではない。負極作用物質として純亜鉛ではなく亜鉛合金を用いる理由は、アルカリ性電解液中での自己溶解速度を遅くし、密閉系の電池製品とした場合の電池内部での水素ガス発生を抑制して、漏液による事故を防止するためである。

【0013】また、亜鉛合金の形状は、表面積を大きくして大電流放電に対応できるように粉末状に形成される。本発明において用いる無汞化亜鉛合金粉末は、その粒度分布が、最大粒径が $710\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒径 $d50$ が $90\sim 210\mu\text{m}$ の範囲であり、かつ、粒径 $75\mu\text{m}$ 以下の粉末の比率が $0\sim 40$ 質量%の範囲にあるものであり、より好ましくは、最大粒径が $425\mu\text{m}$ であり、平均粒径 $d50$ が $90\sim 150\mu\text{m}$ の範囲であり、かつ、粒径 $75\mu\text{m}$ 以下の合金粉末が、 $20\sim 40\mu\text{m}$ の範囲にあるものである。

【0014】図2に本発明において用いられる亜鉛合金粉末の積算分布曲線を示す。図2において、横軸は粒径（ μm ）を表し、縦軸は積算量（%）を表す。本発明は、図2に示すように、亜鉛粉の積算分布曲線が線分B-Dと線分E-Gの両方と交差するように通過することが必要である。図2の積算分布曲線において粒径が $75\sim 90\mu\text{m}$ の範囲において、曲線が線分B-Eの上方の領域を通過する場合にはガス発生が著しく、漏液するおそれ大きい。一方、粒径が $75\sim 210\mu\text{m}$ の範囲においては、曲線が線分D-Gの下方の領域を通過する場合には、パルス放電特性が低下して好ましくない。さらに好ましくは、曲線が線分B-Cと線分E-Fの両方と交差するように通過することがパルス放電特性が向上して特に好ましい。

【0015】また、本発明において用いられるゲル化剤としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、CMC、アルギン酸などを用いることができる。特に、ポリアクリル酸が、強アルカリに対する耐薬品性に優れているため好ましい。本発明において、このゲル化剤は、負極活物質100質量部に対して、 $5\sim 10$ 質量部の割合で配合して用いられる。このゲル化剤の量が、上記範囲を下回ると、負極材料の粘度が低くなり過ぎ、液漏れの原因ともなる。一方、ゲル化剤の量が上記範囲を上回ると、ゲル状負極材料の粘度が高くなり過ぎ、内部

電気抵抗が上昇してしまい、好ましくない。また、本発明において、負極材料に用いられるアルカリ電解液は、正極と負極とのイオン伝導に用いるアルカリ電解液と同じものを用いることが望ましい。本発明においては、水酸化カリウムなどのアルカリ物質の水溶液が用いられる。

【0016】（正極材料）本発明においては、正極活物質としては、通常のアルカリ乾電池に用いられている電解二酸化マンガンの正極活物質を用いることができるが、重負荷放電特性に優れている水酸化ニッケル系正極活物質を用いることが特に好適である。

【0017】本発明で用いる水酸化ニッケル系正極活物質は、オキシ水酸化ニッケル粒子を主体とするものが望ましい。さらに、亜鉛もしくはコバルト単独あるいはその両方を共晶しているオキシ水酸化ニッケルは、低電解液比率でもその構造変化を少なくできるので好ましい。オキシ水酸化ニッケルに共晶させる亜鉛もしくはコバルトの量としては、 $1\sim 7\%$ の範囲が好ましい。亜鉛の量がこの範囲を下回ると、条件によっては正極が膨潤するため電池の形状が変化し、またこの範囲を上回ると、相対的にニッケル純度が低下し高容量化に適さなくなるためである。

【0018】また、水酸化ニッケル表面に、さらに高導電性の高次コバルト化合物を被着させた複合オキシ水酸化物とすることが、オキシ水酸化ニッケル粒子同士の電子導電性を確保する理由で好ましい。前記表面に被着するコバルト化合物としては、出発原料として例えば、水酸化コバルト（ $\text{Co}(\text{OH})_2$ ）、一酸化コバルト（ CoO ）、三酸化二コバルト（ Co_2O_3 ）、などをあげることができ、これを酸化処理してオキシ水酸化コバルト（ CoOOH ）、四酸化三コバルト（ Co_3O_4 ）などの高導電性高次コバルト酸化物に転化させる。

【0019】上記本発明の正極活物質は、例えば次の方法によって製造することができる。亜鉛及びコバルトをドープした水酸化ニッケル粒子に、水酸化コバルトを添加し、大気雰囲気中で攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を噴霧する。引き続きマイクロウェーブ加熱を施すことにより水酸化ニッケル表面にコバルト高次酸化物の層が形成された複合水酸化ニッケル粒子が生成する。さらに、この反応系に次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を添加して酸化を進め、コバルト高次酸化物が被着した複合オキシ水酸化ニッケルを製造することができる。これによって導電性が極めて優れた正極活物質を得ることができる。

【0020】かかる際に用いるコバルト粒子あるいはコバルト化合物粒子は、比表面積が $2.5\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ である水酸化コバルトを用いることが好ましい。コバルト粒子あるいはコバルト化合物粒子としてこの範囲のものを採用することによって水酸化ニッケルと水酸化コバルトとの接触面積が確保され、正極の利用率の向上につ

ながら。このような正極合剤の製造については、特開平10-233229号公報、特開平10-275620号公報、特開平10-188969号公報などに説明されており、本発明においてもこれらの正極合剤の製造方法を採用することができる。

【0021】また、上記ニッケル水酸化物の正極活物質にY、Er、Yb、Caの化合物を添加することにより、貯蔵時の容量維持率を改善することができる。本発明において用いられる上記化合物としては、例えばY₂O₃、Er₂O₃、Yb₂O₃、などの金属酸化物、およびCaF₂などの金属フッ化物があげられる。これらの金属酸化物および金属フッ化物は、正極活物質であるニッケル水酸化物に対して、0.1~2質量%の範囲で用いることができる。金属酸化物もしくは金属フッ化物の配合量が上記範囲を下回った場合、貯蔵特性の改善効果が得られず、一方配合量が上記範囲を上回った場合、相対的に正極活物質の量が減るので高容量化に適さなくなるため好ましくない。

【0022】本発明においては、正極の導電性を改善するために、正極材料に炭素粒子を含有させることが望ましい。かかる炭素粒子としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック等を用いることができる。配合量は、正極活物質：炭素粒子=100：3~10（質量比）の範囲が適切である。炭素粒子の配合比がこれより高いと活物質量が相対的に減少するため高容量化に適さなくなり、一方、炭素粒子の配合比がこれより低いと電子導電性が相対的に低下するので高出力特性に適さなくなる。

【0023】（電解液）本発明で用いられる電解液は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ塩を溶質として用いた水溶液が好ましく、特に、水酸化カリウムを用いることが、好ましい。また、本発明においては、上記水酸化カリウムなどのアルカリ塩を水に溶解して電解液とするが、さらに電解液中に亜鉛化合物を添加することが望ましい。かかる亜鉛化合物としては、酸化亜鉛、水酸化亜鉛などの化合物が挙げられるが、特に酸化亜鉛が好ましい。

【0024】電解液として少なくとも亜鉛化合物を含有するアルカリ性水溶液を用いるのは、アルカリ性水溶液中での亜鉛合金の自己溶解が酸性系の電解液と比較して格段に少なく、更には亜鉛合金のアルカリ性電解液中での自己溶解を亜鉛化合物、例えば酸化亜鉛を溶解して亜鉛イオンを予め存在させておくことにより更に抑制するためである。

【0025】以上に記載した負極材料、正極材料、およびアルカリ電解液については、上記各成分以外に、アルカリ亜鉛一次電池において通常用いられている添加成分を採用することもできる。

【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例について

詳細に説明する。

（実施例1）大気雰囲気中で5% Zn、1% Coをドープした水酸ニッケル粒子100重量部に7重量部のCo(OH)₂を加え攪拌しながら10N NaOHを15重量部噴霧しながらマイクロウェーブによる加熱によって表面にコバルト高次酸化物を配した複合水酸化ニッケル粒子を作製し、更にこの系に次亜塩素酸ナトリウムを加えて酸化を進め、コバルト高次酸化物を配した複合オキシ水酸化ニッケルとした。これが複合オキシ水酸化ニッケル粒子であることの確認は、XRDによる同定と、硫酸第一鉄アンモニウム／過マンガン酸カリウムの逆滴定でNiのほぼ総量が3価になっていることから確認した。またこの時の複合オキシ水酸化ニッケルのNi純度は、EDTA滴定並びにICP分析によって測定したところ54%であった。

【0027】上記方法によって得られた正極活物質にカーボン及び電解液を添加して成形し正極合剤を形成した。正極合剤を形成する各成分の量は、正極合剤の成形強度などを考慮し、次の質量比で配合し、成形した。すなわち、正極活物質（複合オキシ水酸化ニッケル）：カーボン：アルカリ電解液（12N KOH水溶液）=100：6：5の配合割合が望ましい。この時の成形体密度は、3.22g/cm³程度であった。

【0028】負極活物質としては、インジウム0.06質量%、ビスマス0.014質量%、アルミニウム0.0035質量%を含む亜鉛合金で、図3において、曲線（1）で示される粒度分布を有する亜鉛合金粉末を用いた。これをゲル化剤およびアルカリ電解液と混合して、負極合剤を形成した。負極合剤の亜鉛ゲル組成は次の様な組成とした。すなわち、負極活物質（上記亜鉛合金粉末）：ゲル化剤（ポリアクリル酸ソーダ）：アルカリ電解液（12N KOH水溶液）=100：1.5：5.5である。この時の亜鉛ゲルの密度は2.70g/cm³程度であった。

【0029】また、本発明において、セパレータに吸収させて用いるアルカリ電解液としては、12NのKOH水溶液を用いた。

【0030】こうして得られた正極合剤、負極ゲルおよびアルカリ電解液を、図1に示す電池の正極缶に順次収納した後、集電体／ガス・リリース・ベントを具備した金属板／負極トップを、一体化した封口体でクリンプ封口して、図1に示すAAサイズの密閉型アルカリ亜鉛一次電池を作製した。

【0031】こうして得られた密閉型アルカリ亜鉛一次電池について、以下に記載する方法によってガス発生量、漏液発生率、およびパルス放電特性、および重負荷放電特性の測定を行った。

〔ガス発生試験〕電池を2Ω負荷で1時間放電した後、60℃乾燥空気中に20日間貯蔵する。電池を分解し内部に溜まったガスを水上置換により捕集する。捕集した

ガスの体積をガス発生量として評価した。

〔漏液発生率〕45℃93%RHの環境下で150日間貯蔵したときの漏液が発生した電池の比率を計数し、評価した。

〔パルス放電特性〕1200mA定電流にて3秒間導通、7秒間遮断の放電を繰り返し、作動電圧が0.9Vに達するまでの導通時間を積算し、その持続時間によって評価した。

| | ガス発生量 | 漏液発生率 | パルス放電特性 | 重負荷放電特性 |
|------|-------|-------|---------|---------|
| 実施例1 | 104% | 0% | 117% | 111% |
| 実施例2 | 108% | 0% | 124% | 118% |
| 比較例1 | 127% | 9% | 133% | 124% |
| 比較例2 | 100% | 0% | 100% | 100% |

【0033】（実施例2）負極活物質として、図3において、曲線（2）で示される粒度分布を有する亜鉛合金粉末を用いたこと以外は、実施例1と同様にして密閉型アルカリ亜鉛一次電池を作製した。この電池についても、実施例1と同じ手法で、ガス発生量、漏液発生率、パルス放電特性、および重負荷放電特性を測定した。その結果を表1に併記する。

【0034】（比較例1、2）また、無汞化亜鉛合金粉末として、図3のグラフにおいて、粒度分布を示す曲線（3）（比較例1）および曲線（4）（比較例2）の2種類の無汞化亜鉛合金粉末を用意し、実施例と同様の条件でゲル状負極を作成した。これを用いて実施例1と同様にアルカリ電池を作製した。これらの電池に対して、実施例1と同様に電池特性を評価する試験を行った。その結果を表1に併記する。

【0035】上記試験の結果、微粉末の割合が増えるほど亜鉛粉の表面積が大きくなり、ガス発生量が増加している。ガス発生量が127%まで増加した比較例1では、漏液発生率が9%であり、安全上好ましくない。逆にパルス放電、重負荷放電においては、微粉末の割合が増えるほど性能が向上している。本発明の実施例においては、パルス放電特性と重負荷放電特性が向上し、かつ漏液発生率は0%を維持していた。特に、実施例2が良

〔重負荷放電特性〕1500mA定電流にて連続放電し作動電圧が0.9Vに達するまでの持続時間を測定し、評価した。以上の結果を表1に示す。なお、以上の試験の内、漏液発生率以外は、比較例2の値を100%として相対値を表1に示した。

【0032】

【表1】

好な結果であった。

【0036】

〔発明の効果〕本発明によれば、重負荷放電特性に優れている水酸化ニッケル系正極活物質を用いたアルカリ電池において、負極からの水素ガス発生を効果的に抑制することができ、安全な電池を実現することができる。

〔図面の簡単な説明〕

【図1】本発明の一実施例であるアルカリ電池の断面図。

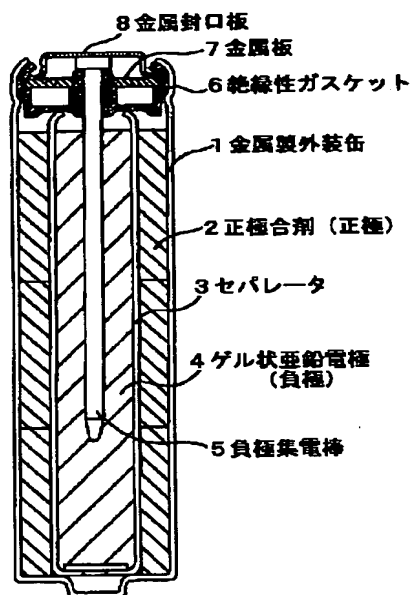
【図2】本発明で用いる亜鉛合金粉末の積算分布を示すグラフ。

【図3】本発明の実施例および比較例を示す亜鉛合金粉末の積算分布を示すグラフ。

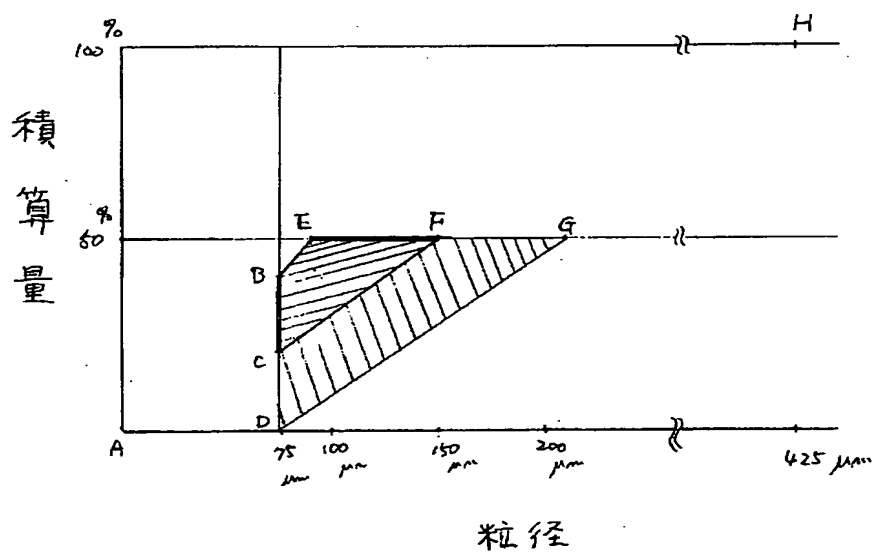
【符号の説明】

- 1…金属缶
- 2…正極合剤
- 3…セパレータ
- 4…ゲル状亜鉛負極
- 5…負極集電棒
- 6…絶縁ガスカート
- 7…リング状の金属板
- 8…金属封口板

【図1】

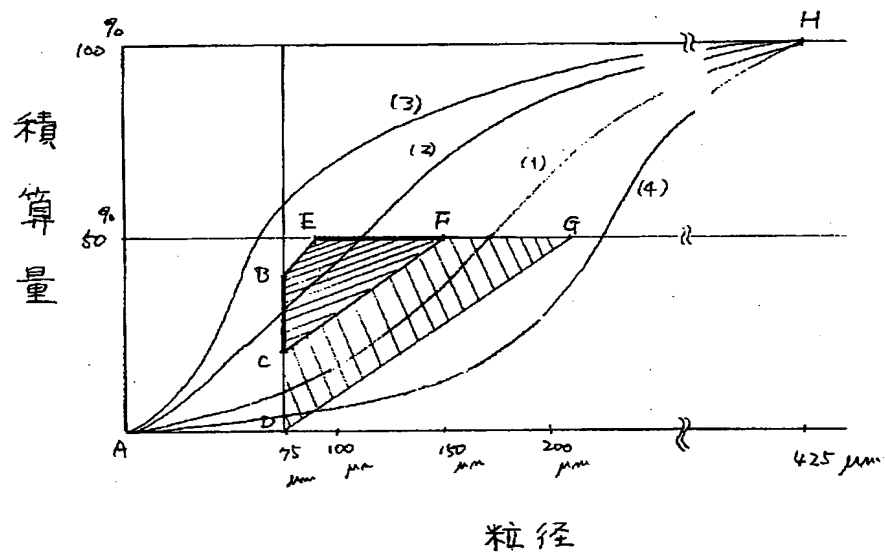


【図2】



BEST AVAILABLE COPY

【図3】



BEST AVAILABLE COPY